

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-329254

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl. B32B 7/02
G02F 1/13

(21)Application number : 09-141564

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1997

(72)Inventor : NAKAMURA KENJI

(54) LAMINATED FILM AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To upgrade stability in a gas barrier high temperature and high humidity atmosphere of a laminated film by using a polymer film as a base material, provided a gas barrier layer on at least one side surface, and specifying oxygen gas barrier properties in the atmosphere.

SOLUTION: This laminated film comprises an anchor coating layer on one side surface of a polymer film, and a gas barrier layer made of an inorganic thin film thereon. As the barrier layer, an inorganic thin film layer is preferably used, and contains alloy oxide of In, Sn; SiO_x, Al₂O₃, ZnO and additive of transition element is contained in these inorganic oxides. The barrier layer of the thin film can be formed by EB deposition, ion plating or planar magnetron sputtering. And, oxygen gas barrier properties at high temperature and high humidity are 0.5 cc/m².day.atm or less.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-329254

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 7/02

G 0 2 F 1/13

5 0 5

G 0 2 F 1/13

5 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-141564

(22) 出願日

平成9年(1997)5月30日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 中村 謙治

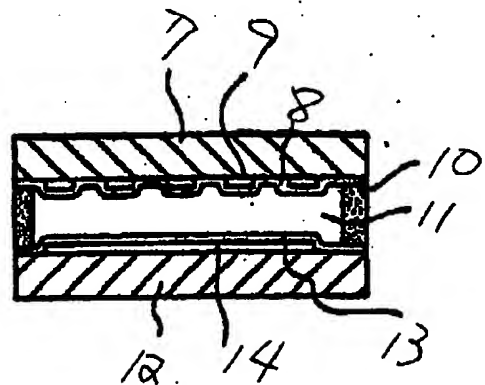
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 積層フィルム及び液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 透明性、ガスバリアー性、耐久性に優れた透明で導電性を有するフィルムを提供することにある。

【解決手段】 高分子フィルムの表面にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂によるアンカーコーティング層、その上にIn、Snの合金酸化物の無機薄膜によるガスバリアー層による積層フィルムであり、更に透明導電層を形成した液晶表示装置である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子フィルムを基材とし、少なくとも片側にガスバリアー層を有し、高温高湿度雰囲気での酸素ガスバリアー性が $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 該ガスバリアー層が $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ 厚の無機薄膜層であることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 高分子フィルムを基材とし、少なくとも片側にガスバリアー層を有し、高温高湿度雰囲気での酸素ガスバリアー性が $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である積層フィルムを基板として用いることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項4】 該ガスバリアー層が $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ 厚の無機薄膜層であることを特徴とする請求項3記載の液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸素ガスバリアー性の必要な食品包装用、電子部品の基材、包装用等に用いられる積層フィルムに関するものであり、積層フィルムの少なくとも片側に透明導電性薄膜を形成した液晶表示素子に関するものであり、信頼性の高いフィルム液晶表示装置等に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 酸素ガスバリアー性としては、高分子フィルム上の少なくとも片面にガスバリアー層を形成したものが一般的であり、例えば SiO_2 等を蒸着したもの、あるいは、高分子フィルム上に塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマーなど相対的にガスバリアー性のあるポリマーのコーティング層を設けたものが知られている。透明導電性フィルムとしては、ポリエステルフィルム等の透明高分子フィルム表面に酸化インジウム、酸化錫、あるいは錫、インジウム合金の酸化膜等の半導体膜や金、銀、パラジウムあるいはそれらの合金等の金属膜、半導体膜と金属膜を組み合わせて形成されたもの等が知られており、更にガスバリアー性を向上させたものとして、前述のガスバリアー層を形成したものが知られている。

【0003】 例えば、特開平7-49483による液晶表示素子では、高分子フィルム上にガスバリアー層として SiO_2 等の絶縁酸化物を成膜し、更に透明電極としてIn、Snの合金膜を付与した積層体を用いているが、工業的設備で液晶表示素子組立を行った時にガスバリアー層がロールにより機械的に、或いはエッチング液等により化学的に損傷を受け、液晶表示素子とした時、積層フィルム本来のガスバリアー性が喪失し、経時的に表示欠陥が発生する可能性が大きいことが分かっている。高分子フィルムを基板として用いた液晶表示素子をポケットベル、携帯電話等の電子携帯機器に適用したと

ころ出荷時にはなかった表示欠陥が使用中に発生する等信頼性に関する不具合が発生している。

【0004】 例え常温域で表示欠陥の起こらない高分子フィルム液晶表示装置であっても、高温高湿度に対するガスバリアー性が不十分であると、特に携帯用途においては経時的に表示欠陥が発生することが明らかになった。よって高分子フィルム液晶表示装置には、透明導電性、常温雰囲気では当然のこととして、高温高湿度においてもガスバリアー性の特性を合わせ持つ積層フィルムが望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 高温高湿度雰囲気でも安定したガスバリアー性を持つ積層フィルムを提供する。特に高分子フィルムに無機酸化物によるガスバリアー層を直接形成すると良好なガスバリアー性を得難いことに鑑み、高分子フィルムに常温はもとより高温高湿度雰囲気でも安定したガスバリアー性を持つ無機酸化物層を有する積層フィルム、積層フィルムに透明導電層を付与した液晶表示素子を提供する。

【0006】

【課題を解決するための手段】 高分子フィルムを基材とし、少なくとも片側にガスバリアー層を有し、高温高湿度雰囲気での酸素ガスバリアー性が $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、ガスバリアー層が $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ 厚の無機薄膜層である積層フィルムである。また高分子フィルムを基材とし、少なくとも片側にガスバリアー層を有し、高温高湿度雰囲気での酸素ガスバリアー性が $0.5 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である積層フィルムを基板として用い、ガスバリアー層が $100 \sim 5000 \text{ \AA}$ 厚の無機薄膜層である液晶表示素子である。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の積層フィルムの構成例としては、高分子フィルムの片側表面にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂によるアンカーコーティング層、その上にIn、Snの合金酸化物膜、 SiO_x 、 Al_2O_3 、 ZnO 等の無機薄膜、それらに微量添加物を有する無機薄膜よりなるガスバリアー層を有する積層フィルムであり、透明導電フィルムとしては、更に積層フィルムのどちらかの面の上に透明導電層を形成し、必要によりガスバリアー層の上にビスフェノールA型のエポキシ熱硬化樹脂によるアンカー層、透明導電層の上にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂による保護コーティング層を形成する。

【0008】 本発明で用いる高分子フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム等があげられる。更に、本発明で用いられる高分子フィルムには最終製品の用途より透明であることが望ま

しく、全光線透過率は少なくとも40%以上、好ましくは80%以上である。高分子フィルムは各層の形成に先立ち各層及び高分子フィルム相互の密着力を高めるために脱ガス処理、コロナ放電処理、火炎処理等の表面処理やアクリル系エポキシ系の公知のアンカーコーティング層が施されているもよい。

【0009】本発明のガスバリアー層としては、塩化ビニリデン系ポリマー等酸素透過性の小さいポリマー、 SiO_2 等の無機薄膜層等が用いられるが、好ましくは無機薄膜層であり、 In 、 Sn の合金酸化物、 SiO_x 、 Al_2O_3 、 ZnO であってこれら無機酸化物に遷移元素等の添加物を含有しているものなら何ら問題はない。これら無機薄膜によるガスバリアー層は公知のEB蒸着、イオンプレーティング、或いは、プレーナーマグネトロンスパッタリングにより形成することができる。

【0010】本発明のガスバリアー層の厚みとしては、 100\AA ～ 5000\AA であり、好ましくは 500\AA ～ 3000\AA である。ガスバリアー層の厚みが 100\AA 未満ではガスバリアー層が完全な連続構造となっておらず、温度変化による積層フィルムの伸び縮みでガスバリアー層が破壊される確率が大きくなる。ガスバリアー層の厚みが 5000\AA を越えると着色による透明性の低下、ガスバリアー層の内部応力に起因するクラックの発生が起こり、ガスバリアー性の低下が起こり好ましくない。

【0011】アンカーコーティング層としては、エポキシアクリレートプレポリマーにシランカップリング剤を添加したものを紫外線硬化させたものが上げられる。積層フィルムに安定したガスバリアー性を付与するため、ガスバリアー層を成膜する前にシランカップリング剤を含むエポキシアクリレート紫外線硬化樹脂をアンカー層としてコーティングすると高分子フィルム表面が傷つきにくく鏡面となり、かつガスバリアー層と高分子フィルムの密着力が向上するため結果的に強固に密着しかつ緻密なガスバリアー層を形成することが可能となる。

【0012】アンカーコーティング層のシランカップリング剤の添加量は、0.5～1重量%が望ましい。シランカップリング剤としては、例えば信越化学(株)のKBM-503、KBM-803、日本ユニカー(株)のA-187が用いられるが、特にエポキシ基、アミノ基、メルカプトン基を有するものが好ましい。エポキシアクリレートプレポリマーは、融点が 50°C 以上のものが好ましく、例えば昭和高分子(株)のVR-60があげられる。

【0013】ガスバリアー層を覆う保護コーティング層としては、エポキシアクリレートプレポリマーにシランカップリング剤を添加したものを紫外線硬化させたものが上げられる。該保護コーティング層は、透明でかつガスバリアー層に対して密着力があり、かつ透明導電層形成時に電極膜膜質を損なうようなガスの発生がないことをみいだした。

【0014】保護コーティング層のシランカップリング剤の添加量は、0.5～1重量%が望ましい。シランカップリング剤としては、例えば信越化学(株)のKBM-503、KBM-803、日本ユニカー(株)のA-187が用いられるが、特にエポキシ基、アミノ基、メルカプトン基を有するものが好ましい。エポキシアクリレートプレポリマーは、融点が 50°C 以上のものが好ましく、例えば昭和高分子(株)のVR-60があげられる。

【0015】ガスバリアー層と保護コーティング層との密着力をより向上させるために、ガスバリアー層の上にアンカー層を設けても良い。アンカー層としては、例えば旭電化(株)のEXP-49-10等ビスフェノールA型のエポキシ熱硬化樹脂が上げられる。

【0016】本発明の積層フィルムの製造方法としては特に規定されず、前述の方法で作製される。透明導電層の形成法としては、積層フィルムの上に従来から公知の真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタ法等の物理的堆積法が適用できる。透明導電層の材質としては、特に限定されず、例えば In 、 Sn の合金酸化物等を用いることができる。

【0017】

【実施例】

<実施例1>高分子フィルムに厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエーテルスルホンフィルム(住友ベークライト製)を用い、その両面にアンカーコーティング層として、分子量約1040、融点 55°C のエポキシアクリレートプレポリマー(昭和高分子(株)製VR-60)100重量部、ジエチレングリコール200重量部、酢酸エチル100重量部、ベンゼンエチルエーテル2重量部、シランカップリング剤(信越化学(株)製KBM-503)1重量部を 50°C にて攪はん溶解して均一な溶液をディップ法により塗布し、 80°C 10分加熱した後紫外線を照射して形成した。ガスバリアー層としてアンカーコーティング層の片面上に、バルクに対する相対重量密度95%以上の In 、 Sn (SnO_2 10wt%含有)の合金酸化物ターゲットを用いたプレーナーマグネトロンスパッタリングにより、厚み 200\AA 、比抵抗 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の In 、 Sn の合金酸化物膜を形成し、積層フィルムを作製した。X線回折装置によりガスバリアー層には結晶性の膜が形成されていることが確認された。

【0018】ガスバリアー層の上にアンカー層をエポキシビスフェノールA型熱硬化樹脂(旭電化(株)製EXP-49-10)を同量の酢酸メチルで希釈してバーコートにてコーティングした後 80°C で2時間硬化させることにより形成した。その上に保護コーティング層を分子量約1040、融点 55°C のエポキシアクリレートプレポリマー(昭和高分子(株)製VR-60)100重量部、ジエチレングリコール200重量部、酢酸エチル100重量部、ベンゼンエチルエーテル2重量部、

シランカップリング剤（信越化学（株）製KBM-503）1重量部を50℃にて攪はん溶解して均一な溶液をバーコーターにより塗布し、80℃10分加熱した後紫外線を照射して形成した。ガスバリアー層を形成した面とは反対のポリエーテルスルホンフィルム面にリアクティブマグネトロンスパッタ装置により、厚さ300ÅのIn、Snの合金酸化物膜の透明導電層を形成し透明導電素子とした。

【0019】透明導電層を形成する前に、濃度1規定、液温30℃のHClに5分間浸せきする前後で酸素ガスバリアー性を測定したところ、処理前後ともに0.3cc/m²·day·atm（23℃、60%RH）であった。酸素ガスバリアー性の測定はASTM D-3985に準拠し、Modern Control社製の酸素透過試験器OX-TRAN100型を用いて測定した。

【0020】更に透明導電層を形成する前に、図1に示すような測定セルに、ガスバリアー層、アンカー層、保護層を施した積層フィルムを用いて、純度99.99%のアルゴンガス、酸素検知薬（三菱ガス化学製エージレスアイCS）を封入したものを2セット準備した。酸素検知薬は酸素濃度が0.1%以下の場合にはピンク色を示し、酸素濃度が0.5%以上となると青色を示すものである。封入直後の酸素検知薬は酸素濃度が0.1%以下を示すピンク色を示していた。保管（放置）条件として、室温雰囲気及び高温高湿60℃、90%HR雰囲気とし、それぞれの条件で酸素検知薬が青色となった日数を測定した。室温放置で90日後、高温高湿60℃、90%HR雰囲気保管で100日後に酸素検知薬は青色となり、酸素が積層フィルムを通して測定セル内に拡散したことを示した。更に作製した透明導電素子を用い、図2に示すような液晶パネルを作製し、1年間空調していない部品保管室に放置したが表示欠陥はまったくなかった。

【0021】＜比較例1＞バリアー層をPVA（日本合成化学工業（株）製、商品名ゴーセノール）をメイヤーバーコート法により乾燥後の厚みが50μmになるよう塗布し、120℃で6分乾燥したものとした以外は実施例1と同様にして作った積層フィルムにおいて、電極形成前の状態での常温での酸素ガスバリアー性（23℃、

60%RH）は0.5cc/m²·day·atmであり、濃度1規定、液温30℃のHClに5分間浸せきした後測定したところ、同じく0.5cc/m²·day·atmと良好なバリアー性が得られた。

【0022】次に実施例1と同様にして、酸素検知薬（三菱ガス化学製エージレスアイCS）を用いて酸素の透過を確認した。室温放置及び高温高湿60℃、90%HR雰囲気それぞれ保管したが、室温放置は60日後、高温高湿では4日後に酸素が積層フィルムを通して測定セル内に拡散し、酸素濃度が0.5%以上になったことを示す酸素検知薬の変色を認めた。この結果から、60℃、90%RHにおいては積層フィルムのガスバリアー性は明らかに低下しており、変色するまでの日数に反比例するためガスバリアー性は約6.8cc/m²·day·atmまで低下していると見なせる。更に作製した透明導電素子を用い、実施例1と同様にして図2に示すような液晶パネルを作製し、1年間空調していない部品保管室に放置したところ数にして50%の表示欠陥が発生した。

【0023】

【発明の効果】本発明により、工業的設備での液晶表示装置組み立て時に機械的、化学的な損傷を受けない、透明性、ガスバリアー性、耐久性に優れた積層フィルムを提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

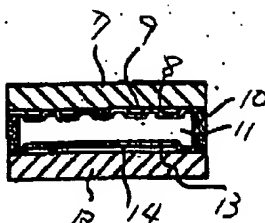
【図1】酸素ガスのバリアー性の試験方法を示す模式図である。

【図2】本発明の液晶表示素子を用いた液晶パネルの一例である。

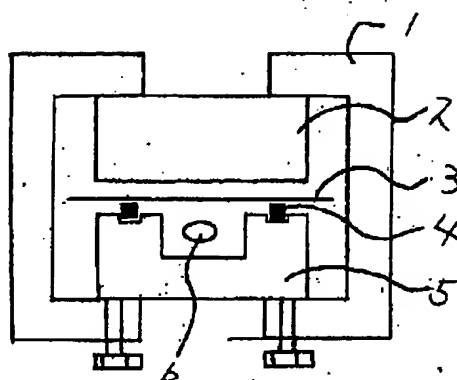
【符号の説明】

1. クランプ
- 2及び5. 密封容器
3. 測定フィルム
4. ガスケット
6. 酸素検知薬
- 7及び12. 積層フィルム板
- 8及び13. 配向膜
- 9及び14. 透明電極
10. シール剤
11. 液晶

【図2】



【図1】



脱ガスバリア種測定セル